

Citation 8

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-217319

(43)公開日 平成11年(1999)8月10日

(51)Int.Cl.⁶

A 61 K 7/13

識別記号

F I

A 61 K 7/13

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-30643

(22)出願日

平成10年(1998)1月27日

(71)出願人 000113274

ホーユー株式会社

愛知県名古屋市東区徳川1丁目501番地

(72)発明者 尾関 宏之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字植木1番
地の12ホーユー株式会社研究所内

(54)【発明の名称】 染毛剤組成物

(57)【要約】

【課題】 酸化剤による刺激がなく、染毛効果および堅牢性に優れ、毛髪損傷、頭皮や皮膚の汚れの少ない1剤式染毛剤組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも1種の直接染料と、チオグリコール酸および/またはその塩を含有することを特徴とする1剤式の染毛剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種の直接染料と、チオグリコール酸および／またはその塩を含有することを特徴とする1剤式の染毛剤組成物。

【請求項2】 直接染料がニトロ系染料からなることを特徴とする請求項1記載の染毛剤組成物。

【請求項3】 直接染料がアゾ染料、ニトロソ染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、キノリン染料、アントラキノン染料およびインジゴ染料からなる群から選ばれることを特徴とする請求項1～2記載の染毛剤組成物。

【請求項4】 ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンヒマシ油およびポリオキシエチレン硬化ヒマシ油からなる群から選ばれる1種または2種以上を含むことを特徴とする請求項1～3記載の染毛剤組成物。

【請求項5】 アニオン性高分子の1種または2種以上を含むことを特徴とする請求項1～4記載の染毛剤組成物。

【請求項6】 カチオン性界面活性剤およびカチオン化ポリマーからなる群から選ばれる1種または2種以上を含むことを特徴とする請求項1～5記載の染毛剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、染毛効果および堅牢性に優れ、毛髪損傷、地肌汚れの少ない1剤式の染毛剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より染毛剤としては、パラフェニレンジアミンなどの酸化染料を用いた酸化染毛剤が染毛力や堅牢性に優れ、色調が多彩であることから広く用いられてきている。また近年、酸性染料と溶剤を用いたカラーリンスやヘアマニキュアなどの酸性染毛料も広く普及している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし酸化染毛剤は、染料を酸化して発色させる必要があり、空気中の酸素を酸化剤として利用する1剤式酸化染毛剤では、十分な酸化力が得られず染毛力が弱くなるため、過酸化水素等の酸化剤と混合して使用する2剤式が一般的になっている。従って、過酸化水素等の酸化剤による毛髪の損傷や皮膚への刺激などの問題がある。

【0004】 また酸性染毛料は、酸性領域で使用し、かつ酸化剤を用いないため毛髪損傷は比較的軽度だが、十分な染毛効果を得るために、染料を高濃度に配合したり、染毛時に煩雑な加温操作が必要となる。さらに、薬剤が頭皮や皮膚に付着すると容易に染色され、相当の期間汚れが残ってしまうという欠点がある。また、仕上がりの風合いを向上させるために、カチオン性界面活性剤

やカチオン化高分子などを配合すると、酸性染料とコンプレックスを形成するために染毛力の低下が著しく、実用化が困難であった。さらに、ニトロ系染料とアルカリ剤を主成分とした第1剤と、過酸化水素を主成分とした第2剤からなる2剤式染毛剤も知られているが、染毛力は弱く堅牢性も悪いため、普及していない。

【0005】 このように、染毛効果および堅牢性に優れ、かつ毛髪損傷、地肌汚れの少ない1剤式の染毛剤組成物は未だ得られておらず、かかる染毛剤組成物の開発が望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上記問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、直接染料とチオグリコール酸および／またはその塩を組み合わせることにより、酸化剤を用いず、簡便で、染毛効果および堅牢性に優れ、毛髪損傷が少なく、さらに地肌汚れを引き起こさないことを見い出し、本発明に至った。

【0007】 すなわち、本発明は、簡便に使用でき、染毛効果および堅牢性に優れ、毛髪損傷、地肌汚れの少ない1剤式の染毛剤組成物を提供するものである。

【0008】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】 本発明の染毛剤組成物に用いられる直接染料としては、タール系色素や天然色素などの公知のものが使用でき、1種または2種以上併用してもよい。その中でも、ニトロ系染料、アゾ染料、ニトロソ染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、キノリン染料、アントラキノン染料またはインジゴ染料が、良好な染毛効果を得られ好ましく、特にニトロ系染料が染毛効果の点から好ましい。また、これらの染料は染毛剤組成物中に0.01～10重量%配合するのが好ましく、さらに好ましくは0.05～5重量%である。0.01重量%より少ないと染毛効果は不十分であり、逆に10重量%より多い場合には、染毛力が向上しないばかりか頭皮、手指への染着が著しくなり望ましくない。

【0010】 直接染料の具体例としては、ニトロパラフェニレンジアミン、パラニトロオルトフェニレンジアミン、パラニトロメタフェニレンジアミン、2-アミノ-4-ニトロフェノール、2-アミノ-5-ニトロフェノール、ピクラミン酸、N1, N4, N4-トリス(2-ヒドロキシエチル)-2-ニトロパラフェニレンジアミン、4-[2-ニトロフェニル]アミノ)フェノール、N1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ニトロパラフェニレンジアミン、2, 2'-(4-アミノ-3-ニトロフェニル)イミノ]ビスエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ニトロアニリン、2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)-4-ニトロフェニル]アミノエタノール、N1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ニトロオルトフェニレンジアミン、それらの塩および「医薬品等に使用することができるタール色素を定める省令」(昭和41年告示、厚生省)により定められ

た染料（以下、法定色素と略す）のうち、黄色403号の（1）等のニトロ系染料、同じく法定色素、赤色2号、赤色102号、赤色201号、赤色225号、赤色227号、赤色501号、赤色502号、赤色503号、赤色504号、赤色505号、赤色506号、だいだい色205号、だいだい色402号、だいだい色403号、黄色4号、黄色5号、黄色402号、黄色404号、黄色405号、黄色406号、黄色407号、かつ色201号、黒色401号等のアゾ染料、同じく緑色401号等のニトロソ染料、同じく青色1号、青色202号、青色203号、青色205号、緑色3号、緑色205号、緑色402号等のトリフェニルメタン染料、同じく赤色3号、赤色104号の（1）、赤色105号の（1）、赤色106号、赤色218号、赤色230号の（1）、赤色230号の（2）、赤色231号、赤色232号、赤色401号、だいだい色201号、だいだい色207号、黄色201号、黄色202号の（1）、黄色202号の（2）等のキサンテン染料、同じく黄色203号、黄色204号等のキノリン染料、1-アミノ-4-メチルアミノアントラキノン、1,4-ジアミノアントラキノン、法定色素青色403号、緑色201号、緑色202号、紫色201号、紫色401号等のアントラキノン染料、同じく青色2号、青色201号等のインジゴ染料などが挙げられる。

【0011】本発明の作用機序は、メルカプト化合物により毛髪を還元的に軟化させ、染料の毛髪への浸透性を高め、染色を促進するものであると考えられる。メルカプト化合物としてはチオグリコール酸類、システイン類、チオ尿素などが挙げられるが、チオグリコール酸類が最も効果が高い。本発明の染毛剤組成物に用いられるチオグリコール酸とその塩としては、チオグリコール酸、チオグリコール酸アンモニウム、チオグリコール酸モノエタノールアミン、チオグリコール酸ナトリウム、チオグリコール酸カルシウム等が挙げられる。その配合量は、チオグリコール酸として0.005～2重量%、さらに好ましくは0.01～1重量%である。チオグリコール酸の濃度が0.005重量%より少ない場合、十分な染色促進効果が得られず、また2重量%より多い場合には染色促進効果は十分であるが、毛髪中のケラチン蛋白を過剰に還元するため、毛髪損傷、さらにパーマ施術毛ではウェーブダウンを生じる原因になり好ましくない。

【0012】本発明の染毛剤組成物には、水に難溶性の直接染料を配合する場合があるので、適宜、可溶化剤を含有する。可溶化剤には溶剤あるいは界面活性剤を使用するため、場合によっては染毛効果を阻害することがある。本発明では、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンヒマシ油およびポリオキシエチレン硬化ヒマシ油などを配合すると、染毛効果を阻害することが少な

く、また染料の種類によっては染毛効果を促進しながら、染料を可溶化することができるを見出した。配合量としては、本発明の染毛剤組成物中に0.1～2.5重量%配合するのが好ましい。さらに好ましくは1～10重量%である。0.1重量%より少ない場合、染料を可溶化する能力が低すぎて十分な染毛力が得られず、また2.5重量%より多い場合、染毛効果を阻害してしまう可能性が大きくなる。

【0013】本発明の染毛剤組成物は、液体状、乳液状、クリーム状、ゲル状、ペースト状、またはエアゾールフォームなどの剤型にできる。しかし、本発明が1剤式の染毛剤組成物であることから、液垂れ、飛び散りを防ぐため適度な粘性が必要である。増粘剤を用いて薬剤を増粘させる場合に、増粘剤の種類に特に限定を受けないが、粘性組成物の安定性からアニオン性高分子が最も好ましい。

【0014】アニオン性高分子としては、アラビアゴム、キサンタンガム、トラガントガム、カラギーナン、カルボキシメチルセルロースナトリウム、並びにカルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸およびその塩等が挙げられる。

【0015】その配合量は、0.01重量%以上であり、適切な粘度に調整することができる。

【0016】本発明の染毛剤組成物に、カチオン性界面活性剤あるいはカチオン化ポリマーを配合すると、洗髪時、特にすぎ時の指通りのなめらかさ、仕上がりの風合いが極めて良くなること、その上、染毛後の毛髪色調の変化が少なくなることも併せて見い出した。カチオン界面活性剤としては、例えは塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、臭化ステアリルトリメチルアンモニウム、臭化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム、塩化ジセチルジメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ジココイルジメチルアンモニウム、塩化ミリスチルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムなどのアルキルアンモニウム塩やアルキルベンジルアンモニウム塩などが、カチオン化ポリマーとしては、ポリマー鎖に結合してアミノ基又はアンモニウム基を含むか、又は少なくともジメチルジアリルアンモニウムハライドを構成単位として含む、例えはカチオン化セルロース誘導体、カチオン性澱粉、カチオン化グーガム誘導体、カチオン化加水分解ケラチン、カチオン化デキストラン、ジアリル4級アンモニウム塩／アクリルアミド共重合物および4級化ポリビニルピロリドン誘導体などが挙げられる。

【0017】その配合量は、0.01～5重量%が好ましく、0.01重量%よりも少ないと良好な髪の風合い

が得られず、また染毛後の色調変化の防止に十分な効果を期待することはできない。5重量%を越えても、その効果は変わらず経済的ではない。

【0018】さらに、本発明の染毛剤組成物には本発明の効果を妨げない範囲において、従来公知の成分を添加配合することができる。例えば、高級アルコール、流動パラフィン、エステル油、脂肪酸、シリコーンおよびその誘導体、ワセリン、多価アルコール、紫外線吸収剤、防腐剤、界面活性剤、pH調整剤、アルカリ剤、香料、パール化剤などが挙げられる。

【0019】また、本発明の染毛剤組成物は、特定のpH領域、すなわちpH6~11において、最も良好な染毛力と堅牢性を示す。しかし、頭皮へ刺激などの安全性を考慮するとpH10以下に調整するのが好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例の記述に限定されるものではない。

【0021】

【実施例】

	重量%
青色1号	0.5
チオグリコール酸アンモニウム	0.5
モノエタノールアミン	2.0
カルボキシビニルポリマー	1.5
精製水	適量

【0022】

	重量%
ニトロパラフェニレンジアミン	1.5
チオグリコール酸モノエタノールアミン	1.0
ポリエチレンジリコール1500	5.0
モノエタノールアミン	1.0
キサンタンガム	2.0
ヒドロキシエチルセルロースヒドロキシプロピル	
トリメチルアンモニウムクロリドエーテル	0.5
精製水	適量

【0023】

	重量%
1,4-ジアミノアントラキノン	1.5
チオグリコール酸モノエタノールアミン	1.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	8.0
モノエタノールアミン	1.0
ポリアクリル酸ナトリウム	2.0
精製水	適量

【0024】

	重量%
赤色213号	1.0
チオグリコール酸アンモニウム	1.0
ポリエチレンジリコール400	10.0
28%アンモニア水	3.0
オリーブ油	5.0
ポリオキシエチレン(15)セチルエーテル	5.0
ポリアクリル酸ナトリウム	0.5
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	3.0
ステアリルアルコール	10.0
精製水	適量

【0025】

	重量%
青色1号	0.5
モノエタノールアミン	2.0

カルボキシビニルポリマー	1.5
精製水	適量
【0026】	
比較例2	重量%
青色1号	0.5
ベンジルアルコール	5.0
エチルアルコール	10.0
クエン酸	0.5
カルボキシビニルポリマー	3.0
精製水	適量
【0027】	
比較例3	重量%
赤色213号	1.0
ポリエチレングリコール400	10.0
ベンジルアルコール	5.0
クエン酸	0.5
オリーブ油	5.0
ポリオキシエチレン(15)セチルエーテル	5.0
ステアリルアルコール	10.0
精製水	適量
【0028】	
比較例4(2剤式)	重量%
(第1剤)	
ニトロパラフェニレンジアミン	1.5
チオグリコール酸アンモニウム	1.0
ポリエチレングリコール400	10.0
28%アンモニア水	3.0
オリーブ油	5.0
ポリオキシエチレン(15)セチルエーテル	5.0
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	3.0
ステアリルアルコール	10.0
精製水	適量
(第2剤)	重量%
ポリオキシエチレン(4)ノニルフェニルエーテル	5.0
ポリオキシエチレン(9)ノニルフェニルエーテル	5.0
過酸化水素(35%)	17.0
セタノール	3.0
精製水	適量

使用時、1剤と2剤を同量混合し塗布する。

【0029】上記に示す実施例1～4および比較例1～4を調整し、染毛試験、堅牢性試験、皮膚染着性試験および毛髪の損傷の評価を行い、結果を表1に示した。

【0030】(1) 染毛試験

山羊毛束(白色；重量約2g)をラウリル硫酸ナトリウム5重量%水溶液5gを使用して洗浄し、温水にて十分すすいだ。その後余分な水分をふき取り、実施例1～4および比較例1～3の染毛剤組成物2gを塗布した後、恒温槽(37℃)中に30分間放置した。比較例4については1剤及び2剤を同量混合し、同条件にて染毛した。次いで、水洗、乾燥し、染毛後の毛髪を下記の基準

40

により評価した。

◎…染毛力がきわめて良好(均一かつ濃く着色し白色が目立たない)

○…染毛力が良好(均一に着色し白色が目立たない)

△…染毛力が不十分(染まりが不均一で白色がやや目立つ)

×…染毛力がきわめて悪い(染まりが不均一で白色が目立つ)

【0031】(2) 堅牢性試験

染毛試験にて染毛した毛束を試験の1日後に50℃1重量%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液に20分間浸漬し、その後温水で十分洗い流し乾燥させた。この際の退色の

50

程度を、堅牢性試験前の染毛毛束と比較して評価した。

◎…色落ちほどなく、退色非常に良好

○…色落ち少なく、退色良好

△…色落ちやや大きく、退色やや不良

×…色落ち大きく、退色不良

【0032】(3) 皮膚染着性試験

ヒト前腕内側部に、先に調整した染毛剤組成物（比較例4については1剤と2剤の同量混合物）0.5gを10円玉の大きさに塗布した後、30分間放置する。次いで、水洗した後、石鹼溶液を浸み込ませた脱脂綿にて、20回ほど染着部を軽く擦り、再び水洗後、皮膚に染着した色の程度を比較して評価した。

◎…皮膚に色残りほどなく、非常に良好

○…皮膚にわずかに染着するが、目立つことなく良好

△…皮膚に染着し、色残りやや目立ちやや不良

×…皮膚に染着し、色残り目立ち不良

【0033】(4) 毛髪の損傷

染毛処理の前後の毛髪表面を電子顕微鏡（倍率3000倍）で観察し、毛小皮の損傷の程度を、次の基準で評価し、もっとも多かった評価を代表とした。

◎…染毛で損傷は認められない。

○…毛小皮にわずかの隆起、亀裂、剥離などの損傷が認められる。

△…毛小皮に軽度の隆起、亀裂、剥離などの損傷が認められる。

×…毛小皮に重度の隆起、亀裂、剥離などの損傷が認められる。

【0034】

【表1】

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
染毛効果	◎	◎	○	◎	×	◎	△	○
堅牢性	◎	◎	○	○	×	○	○	△
皮膚染着性	○	○	○	○	○	×	×	○
毛髪の損傷	◎	◎	○	○	◎	◎	○	×
総合評価	○	○	○	○	×	△	△	△

【0035】

【発明の効果】本発明の染毛剤組成物は、酸化剤による

刺激がなく、染毛効果および堅牢性に優れ、毛髪損傷、頭皮や皮膚の汚れの少ない染毛剤組成物を提供する。